

L3 - ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO SOBRE CARVÃO ATIVO

ADSORÇÃO

Adsorção é a fixação de uma substância (**adsorbato**) em uma superfície (**substrato ou adsorvente**) em contato com o meio (gás ou líquido).



ABSORÇÃO



ADSORÇÃO

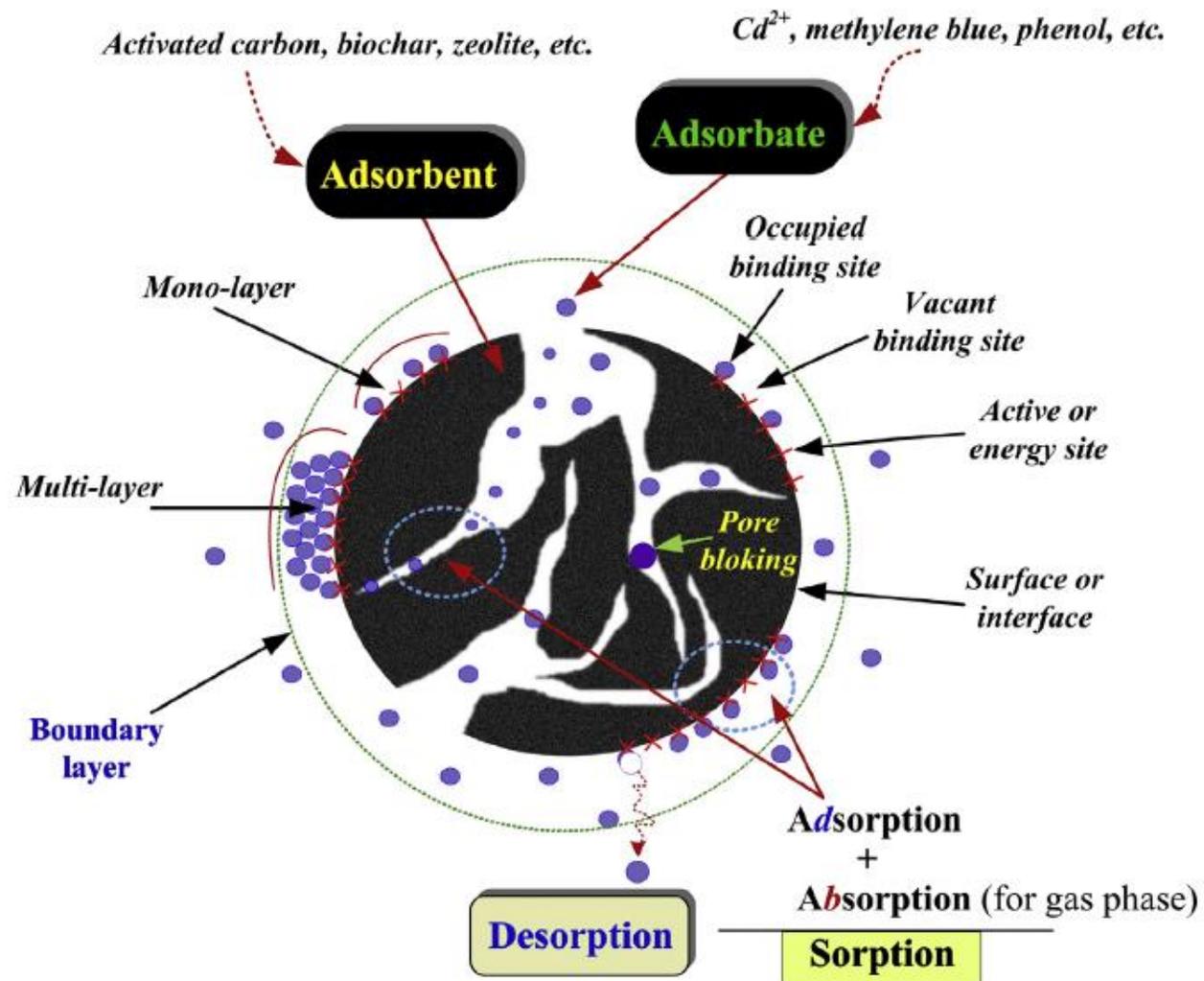
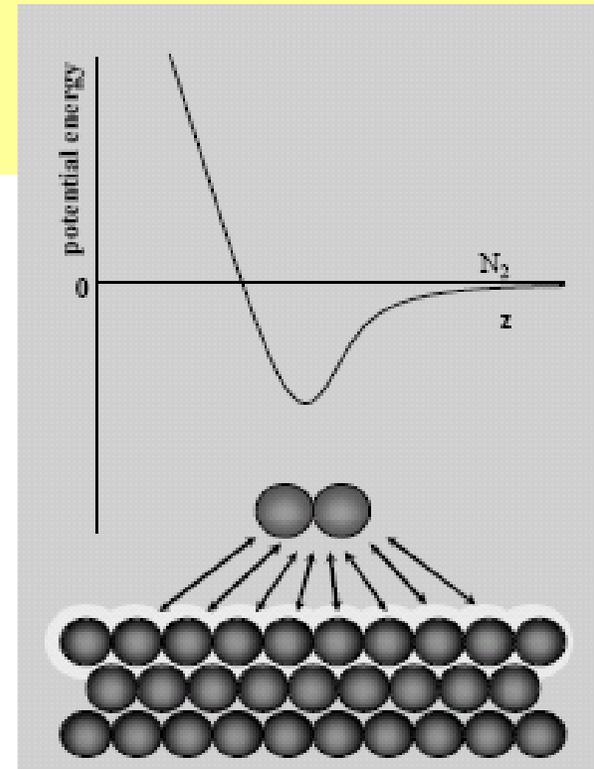
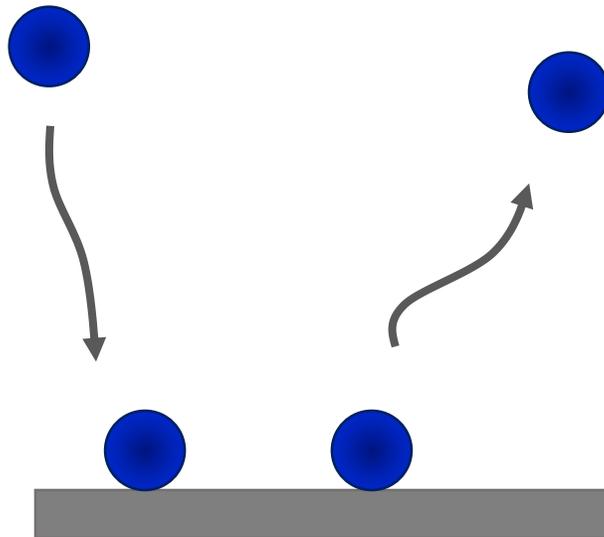


Fig. 1. Some basic terms used in adsorption science and technology.

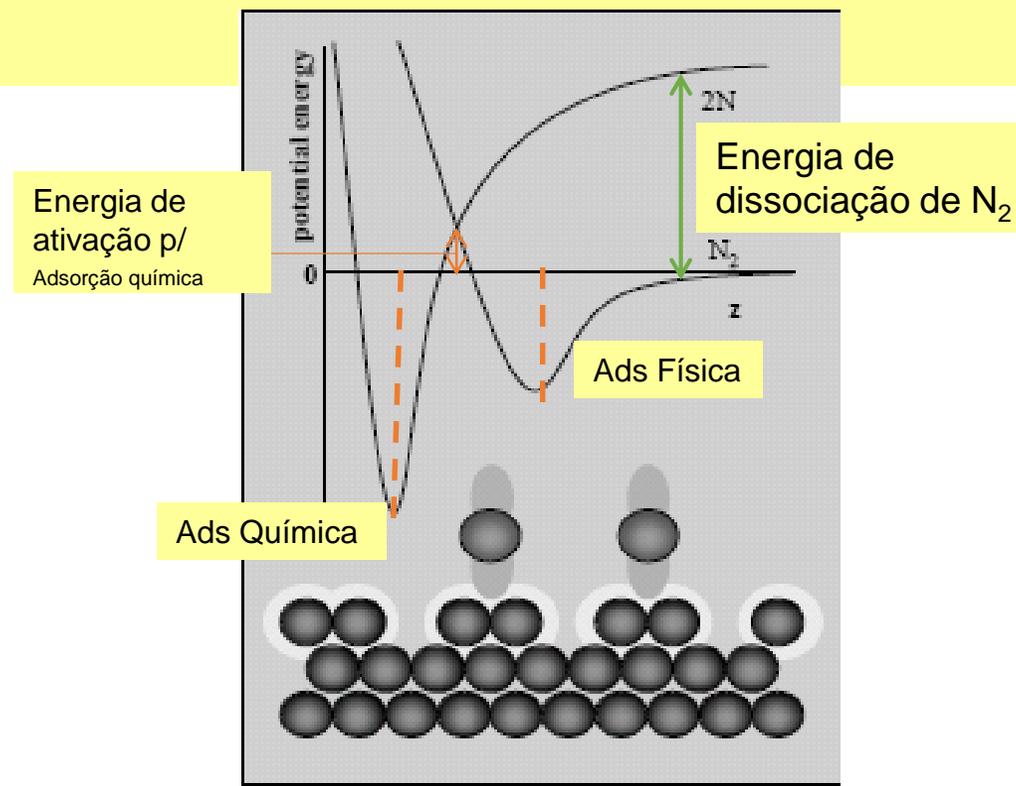
Adsorção física

- Não ocorre ligação química entre substrato e adsorbato.
- O adsorbato liga-se à superfície somente por forças de van der Waals.
- Não envolve mudanças significativas dos padrões de orbitais eletrônicos das espécies envolvidas.
- A natureza química das moléculas adsorvidas é a mesma das moléculas dessorvidas
- Energia típica < 20 kJ/mol
- Processo reversível



Adsorção química

- Envolve ligações covalentes
- Especificidade química
- Mudanças nos estados eletrônicos podem ser detectadas (UV, IR, condutividade, etc)
- Energia típica de ligações químicas (exo ou endo) (> 200 kJ/mol)
- Processo irreversível – a natureza química da espécie adsorvida não é a mesma da espécie dessorvida
- Requer energia de ativação

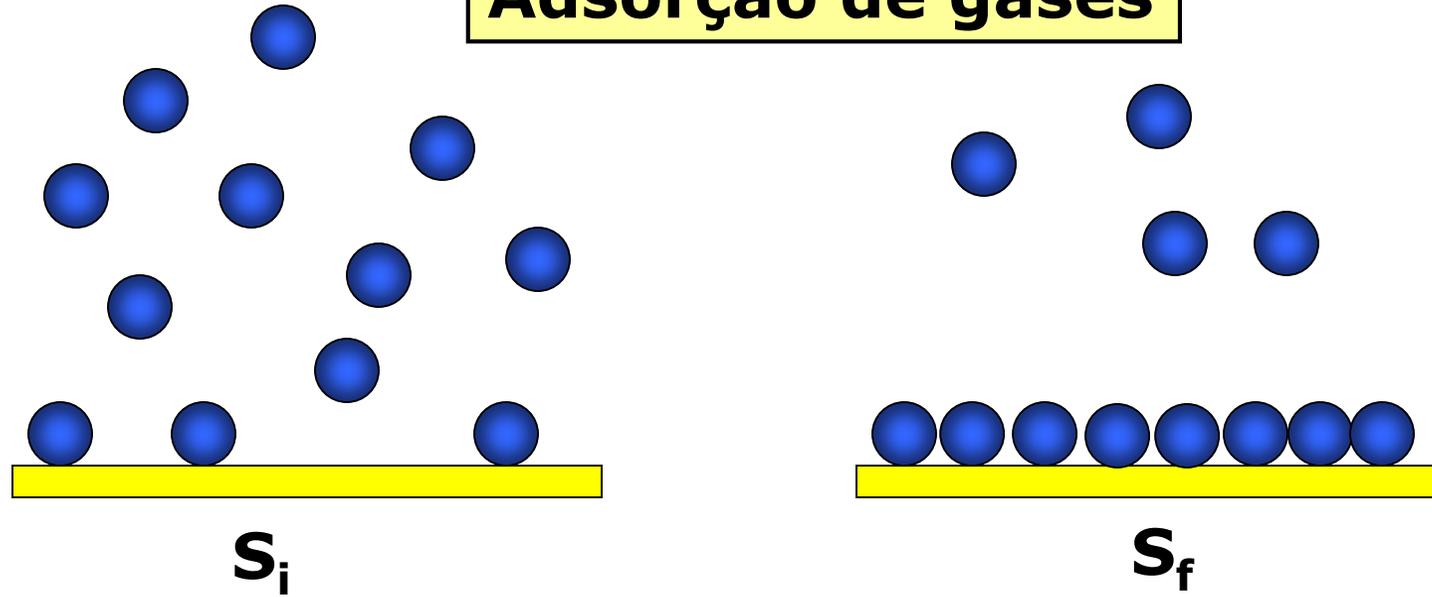


International Union of Pure and Appplied Chemistry

“The problem of distinguishing between chemisorption and physisorption is basically the same as that of distinguishing between chemical and physical interaction in general. No absolutely sharp distinction can be made and intermediate cases exist, for example, adsorption involving strong hydrogen bonds or weak charge transfer.”

http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html

Adsorção de gases



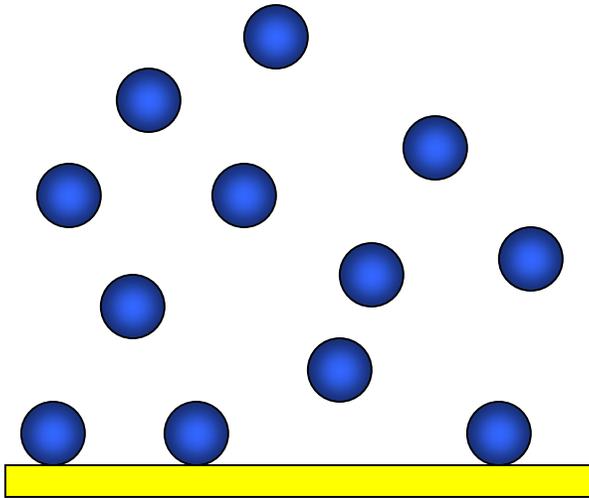
$$S_f < S_i$$

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}}$$

Adsorção de gases = Proc. exotérmico!!

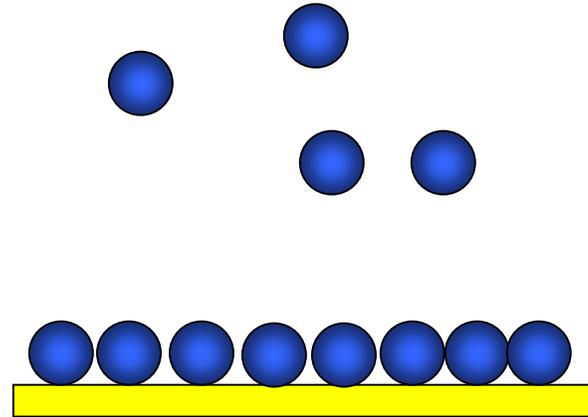
Adsorção física em monocamadas – Isotherma de adsorção tipo I

Grau de recobrimento da superfície (θ)



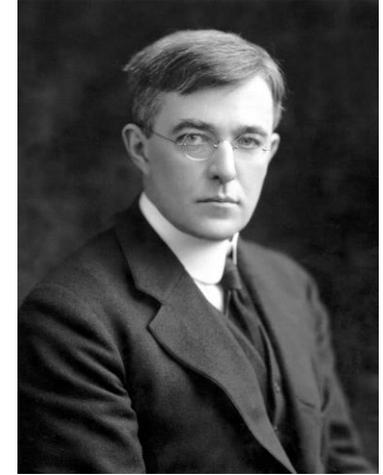
$$\theta < 1$$

Recobrimento incompleto

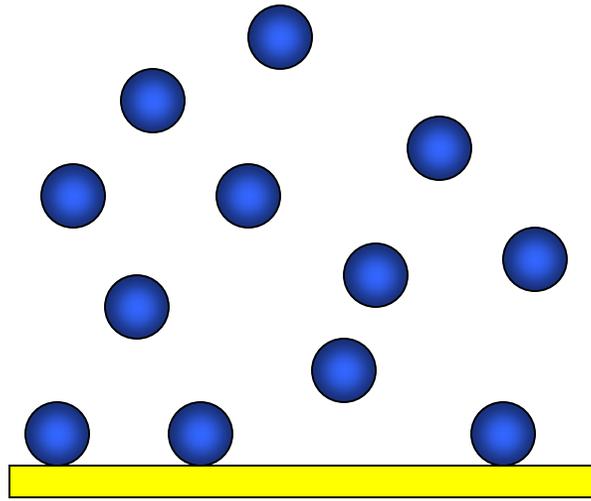


$$\theta = 1$$

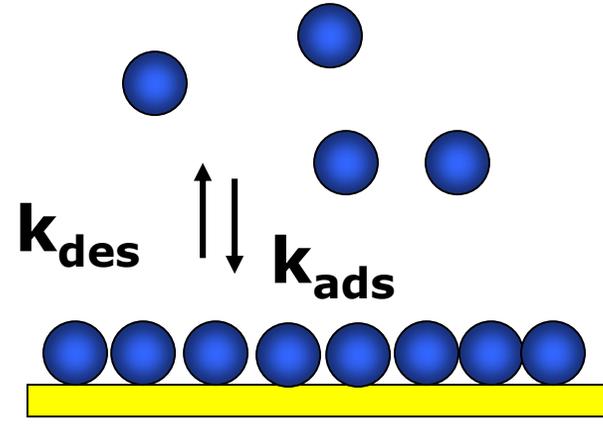
**Recobrimento completo
saturação**



Irving Langmuir,
Nobel de Química em 1932



Início



Equilíbrio

$$K_{eq} = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

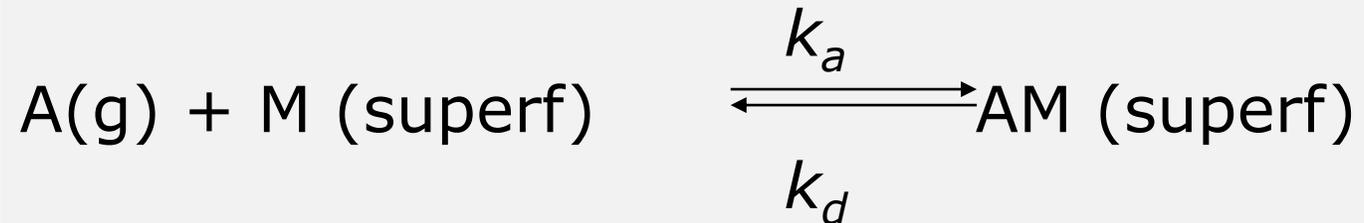
Quanto maior K_{eq} , mais favorável é a adsorção!

$$\begin{aligned}\Delta G_{ads} &= \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \\ \Delta G_{ads} &= RT \ln (p/p^0) = RT \ln K_{eq}\end{aligned}$$

(p/p^0) = fração de gás livre

Modelo de adsorção de Langmuir

Equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas (monocamada) e as moléculas livres.



$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad (1)$$

onde N = número total de sítios
N(1-θ) = núm. de sítios livres
P = pressão parcial de A

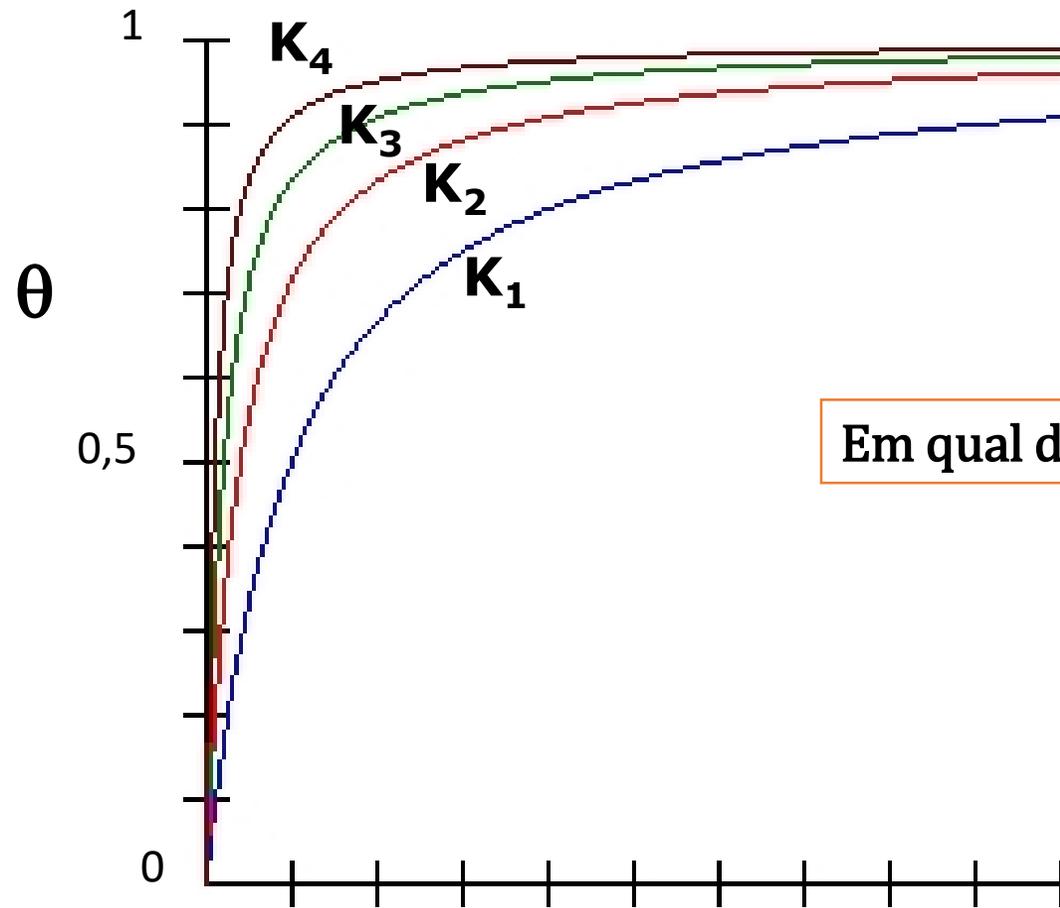
$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad (2)$$

No equilíbrio $k_a = k_d$

$$K = k_a/k_d$$

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (3)$$

Adsorção física em monocamada



Em qual das isotermas T é maior?

Pressão (P)

$$K_4 > K_3 > K_2 > K_1$$

Modelo de adsorção (física) de Langmuir

Um dos modelos teóricos mais simples de adsorção é o de Langmuir, que foi proposto para descrever a adsorção de gases sobre sólidos.

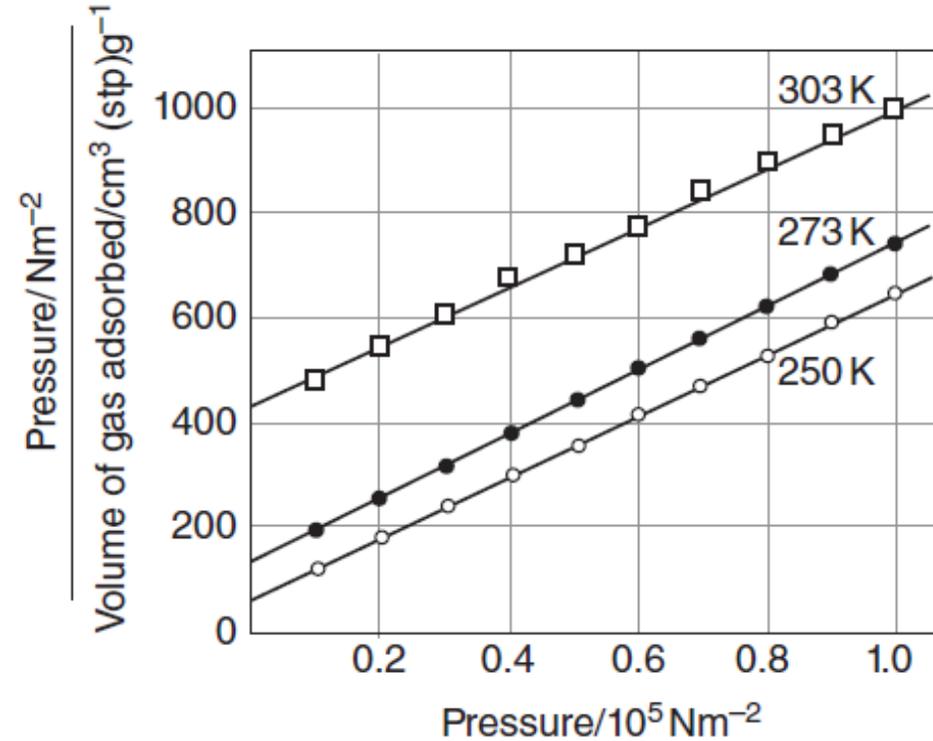
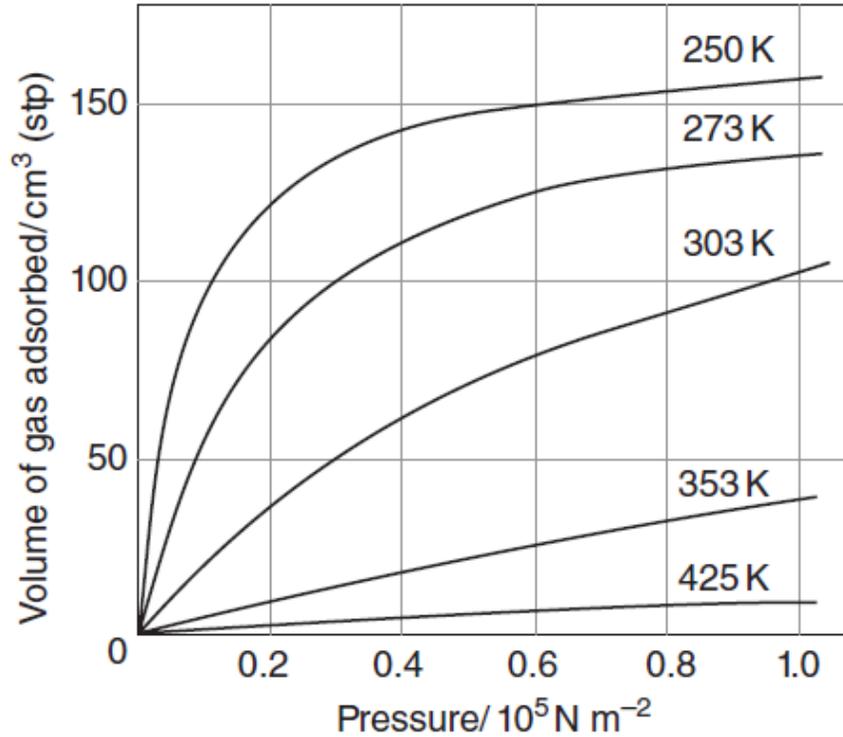
Premissas do modelo:

- a superfície do sólido (substrato) é coberta por um grande número de sítios de mesma energia;
- cada sítio pode ser ocupado por uma molécula de adsorbato;
- as moléculas adsorvidas não interagem entre si (ausência de ligações intermoleculares laterais);
- a adsorção é completa ($\theta = 1$) quando há a formação de uma monocamada;
- um processo de equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas (frequência de colisões) e desorvidas (E_a de Arrhenius).

Adsorção física em monocamadas – Isotherma de adsorção tipo I

Amônia sobre carvão (Shaw, 1992)

$$(P/V) = (P/V_{\max}) + (1/KV_{\max})$$



Exemplo 25.1. P. Atkins, 8a ed. Vol. 2

Determinação da constante de adsorção (K) e o volume de gás correspondente ao recobrimento completo (V_{\max}) para isoterma de adsorção de CO sobre carvão a 273 K.

P(kPa)	13,3	26,7	40	53,3	66,7	80	93,3
V(mm ³)	10,2	18,6	25,5	31,5	36,9	41,6	46,1

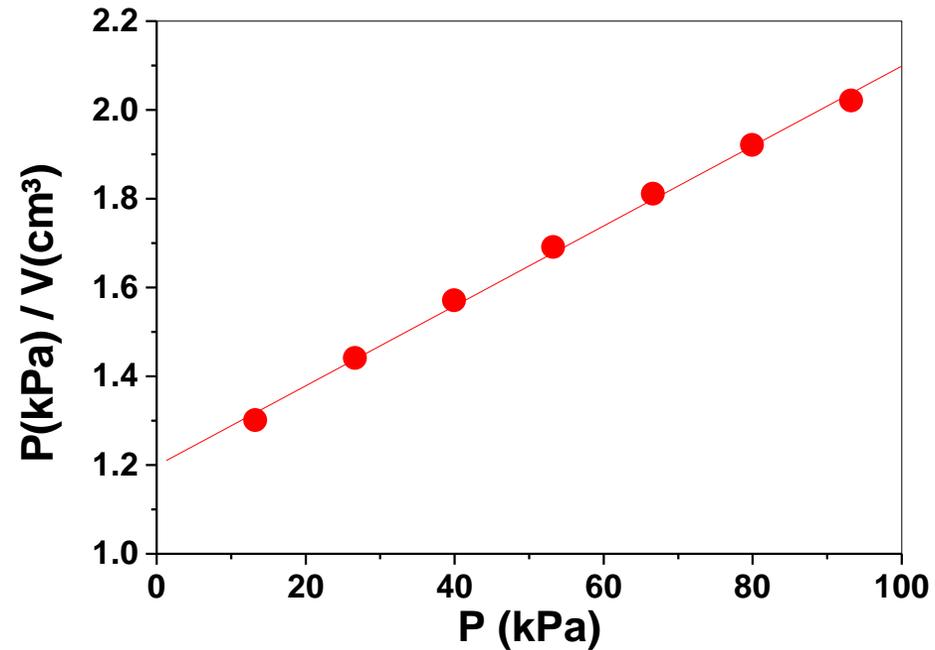
Modelo de Langmuir

$$KP\theta + \theta = KP, \quad \theta = V/V_{\max}$$

$$(P/V) = (P/V_{\max}) + (1/KV_{\max})$$

V_{\max} = volume de gás necessário para formar monocamada adsorvida ou para saturar a superfície sólida

$$(P/V) = (P/V_{\max}) + (1/KV_{\max})$$



Coef. Angular = 0,0090 = $1/V_{\max}$ → $V_{\max} = 111 \text{ cm}^3$

Coef. Linear = 1,20 = $(1/KV_{\max})$ → $K = 7.5 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$

Isotermas de adsorção a partir de solução (pH, força iônica, etc)

Modelo de Langmuir – mesmas premissas da adsorção de gás sobre sólido

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

gases

$$q_e = \frac{q_{max} K_L}{1 + K_L C_e}$$

Adsorbato em solução

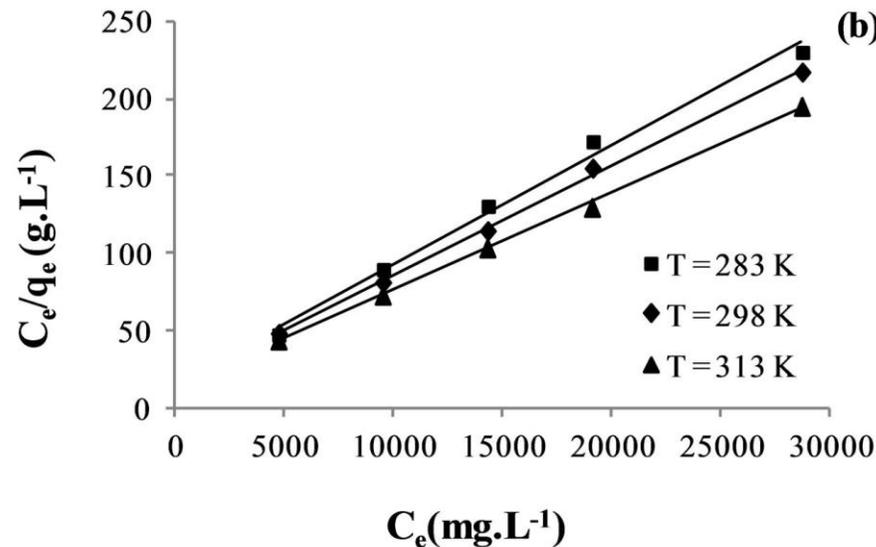
$$S/G: (P/V) = (1/KV_{max}) + (P/V_{max})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e$$

Coef. linear Coef. angular

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v$$

Sulfato em membrana comercial



$$q_e = \text{g (substrato)/g (adsorvente)}$$

$$q_{max} = \text{g (substrato)/g (adsorvente)}$$

$$C_e = \text{g/L}$$

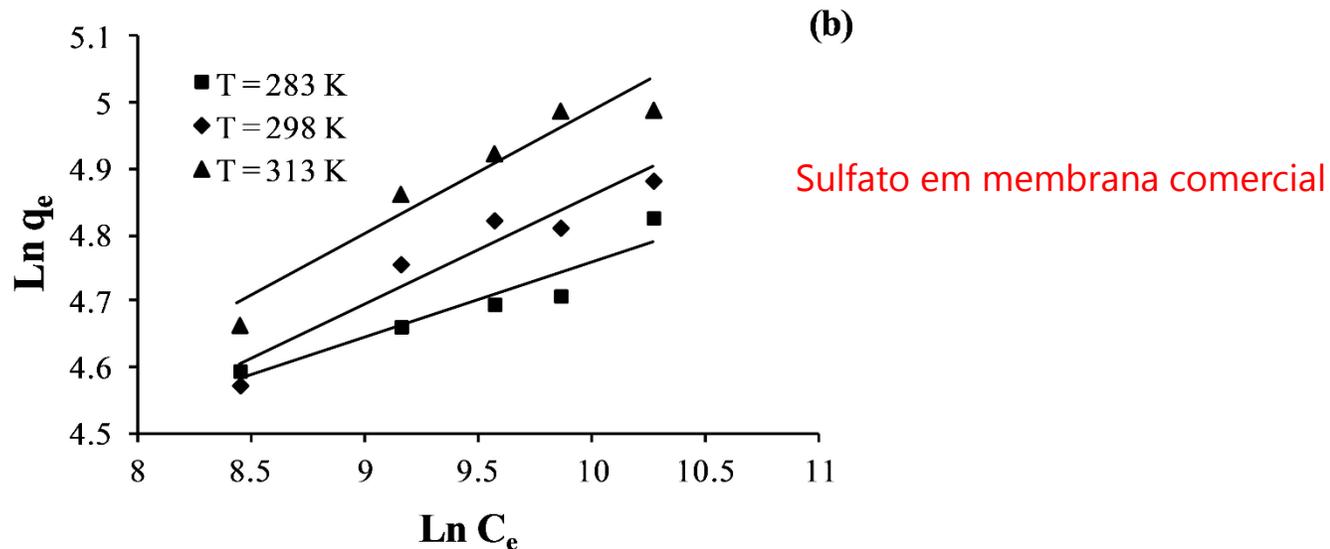
$$K_L = \text{L/g}$$

Modelo de Freundlich – modelo empírico, não restrito à monocamada.

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}}$$

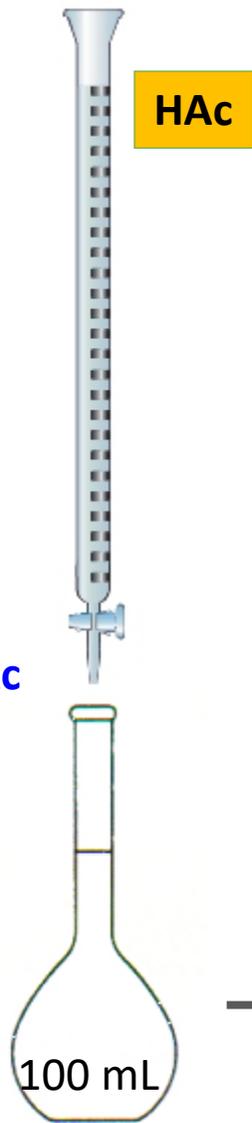
$$\log q_e = \underbrace{\log K_F}_{\text{Coef. linear}} + \underbrace{\frac{1}{n}}_{\text{Coef. angular}} \log C_e$$

K_F = constante de Freundlich, quanto maior K_F , maior é a capacidade adsorptiva do sólido
 n pode ser relacionado com a heterogeneidade da superfície, quanto menor n , maior é a heterogeneidade
 C_e = concentração de equilíbrio



Preparar 5 soluções de HAc

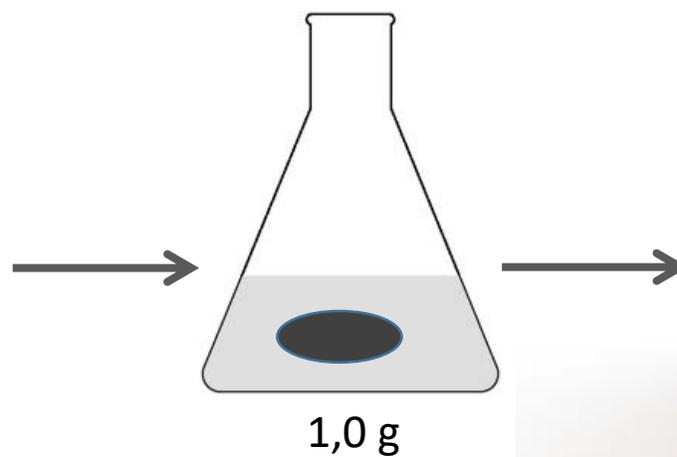
4,0 mL, 8,0 mL, 12,0 mL, 16,0 mL e 20 mL de HAc, completando com água destilada até a marca



Ler a temperatura do laboratório de 20 em 20 min



40 min no shaker





Para cada concentração, filtra-se a solução, tendo o cuidado de lavar inicialmente o papel de filtro com cerca de 25 mL de própria solução (o filtro adsorve ácido acético) que são descartados, só após filtrando o restante da solução.

Retirar com uma pipeta uma alíquota de (5,0 mL ou 25 mL, dependendo da concentração) da solução filtrada e titular com NaOH 0,100 mol.L⁻¹. É conveniente começar titulando as soluções mais diluídas.



Quantidade de HAc em equilíbrio (C_e)

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v$$

Para o relatório

- Metade da turma carvão ativado granulado, outra metade carvão ativado em pó
- Apresentar os gráficos de $q_e \times C_e$
- Construir os gráficos segundo os modelos linearizados (Langmuir e Freundlich)
- Apresentar uma tabela comparativa com os parâmetros de ajuste obtidos (q_{\max} , K_L , n , K_F , R^2) com as respectivas unidades
- Discutir os resultados

Carvão ativado granulado	
Langmuir	Freundlich
$q_{\max} = 87 \text{ mg g}^{-1}$	$n = 0.8961$
$K_L = 0.6812 \text{ L mg}^{-1}$	$K_F = 41.02 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L} \times \text{g}} \right) / \left(\frac{\text{mg}}{\text{L} \times \text{g}} \right)^{\frac{1}{n}}$
$R^2 = 0.5702$	$R^2 = 0.9662$

Carvão ativado pó	
Langmuir	Freundlich
$q_{\max} = 130 \text{ mg g}^{-1}$	$n = 1.8961$
$K_L = 0.40 \text{ L mg}^{-1}$	$K_F = 120 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L} \times \text{g}} \right) / \left(\frac{\text{mg}}{\text{L} \times \text{g}} \right)^{\frac{1}{n}}$
$R^2 = 0.9702$	$R^2 = 0.9975$

Referências

- 1) D. J. Shaw, Introdução à Química de Coloides e Superfícies, Ed. Blücher, 1975
- 2) A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, Inc., 1990.
- 3) K.Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
- 4) H. N. Tran, S. J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research* 120 (2017) 88-116.